

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2002-138152**
(43)Date of publication of application : **14.05.2002**

(51)Int.Cl.

C08J 5/18
C08G 73/10
H05K 1/03
// C08L 79:08

(21)Application number : **2001-251557**

(71)Applicant : **DU PONT TORAY CO LTD
E I DU PONT DE NEMOURS & CO**

(22)Date of filing : **22.08.2001**

(72)Inventor : **UHARA KENJI
YASUDA MASABUMI
SAWAZAKI KOICHI
AUMAN BRIAN C
SUMMERS JOHN DONALD**

(30)Priority

Priority number : **2000253420** Priority date : **24.08.2000** Priority country : **JP**

(54) POLYIMIDE FILM, METHOD OF PRODUCING THE SAME AND METAL CIRCUIT BOARD HAVING THE SAME AS SUBSTRATE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polyimide film with excellent film formability, having high elasticity, low coefficient of thermal expansion and alkali etching performance when applied to the substrate of a metal circuit board such as a flexible print circuit(FPC), a chip size package(CSP), a ball grid array(BGA) or a tape automated bonding(TAB) on the surface of which a metal circuit is made, and to provide a metal circuit board using the film as a substrate.

SOLUTION: This polyimide film is obtained from a polyamic acid synthesized by the reaction of pyromellitic acid dianhydride with 10 to 60 mol% of phenylenediamine and 40 to 90 mol% of 3,4'-oxydianiline both based on total diamines.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

[rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP2002138152

Publication Title:

POLYIMIDE FILM, METHOD OF MANUFACTURE, AND METAL INTERCONNECT BOARD WITH POLYIMIDE FILM SUBSTRATE

Abstract:

The invention provides a polyimide film manufactured from a polyamic acid prepared from pyromellitic dianhydride in combination with 10 to 60 mol % of phenylenediamine and 40 to 90 mol % of 3,4'-oxydianiline, based on the overall diamine. The polyimide film, when used as a metal interconnect board substrate in flexible circuits, chip scale packages (CSP), ball grid arrays (BGA) or tape-automated bonding (TAB) tape by providing metal interconnects on the surface thereof, achieves a good balance between a high elastic modulus, a low thermal expansion coefficient, alkali etchability and film formability.

Data supplied from the esp@cenet database - <http://ep.espacenet.com>

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-138152

(P2002-138152A)

(43)公開日 平成14年5月14日 (2002.5.14)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	マーク [*] (参考)
C 08 J 5/18	CFG	C 08 J 5/18	CFG 4 F 0 7 1
C 08 G 73/10		C 08 G 73/10	4 J 0 4 3
H 05 K 1/03	6 1 0	H 05 K 1/03	6 1 0 P
	6 7 0		6 7 0
// C 08 L 79:08		C 08 L 79:08	A

審査請求 未請求 請求項の数 7 OL (全 13 頁)

(21)出願番号	特願2001-251557(P2001-251557)
(22)出願日	平成13年8月22日 (2001.8.22)
(31)優先権主張番号	特願2000-253420(P2000-253420)
(32)優先日	平成12年8月24日 (2000.8.24)
(33)優先権主張国	日本 (JP)

(71)出願人	000219266 東レ・デュポン株式会社 東京都中央区日本橋本町1丁目5番6号
(71)出願人	390023674 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・ アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMO URS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミ ントン、マーケット・ストリート 1007
(74)代理人	100060782 弁理士 小田島 平吉

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミドフィルム、その製造方法およびこれを基材とした金属配線板

(57)【要約】

【課題】 表面に金属配線を施してなる可撓性の印刷回路、CSP、BGAまたはTABテープ用の金属配線板基材に適用した場合に、高弾性率、低熱膨張係数、アルカリエッキング性、および製膜性に優れたポリイミドフィルム、その製造方法及びそれを基材としてなる金属配線板を提供する。

【解決手段】 ピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10~60モル%のフェニレンジアミンおよび40~90モル%の3,4'-オキシジアニリンから得られるポリアミド酸から製造されたことを特徴とするポリイミドフィルム。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10～60モル%のフェニレンジアミンおよび40～90モル%の3, 4' -オキシジアニリンから得られるポリアミド酸から製造されたことを特徴とするポリイミドフィルム。

【請求項2】 ピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10～60モル%のフェニレンジアミンおよび40～90モル%の3, 4' -オキシジアニリンから得られる、ブロック成分または混交ポリマー成分を有するポリアミド酸から製造されたことを特徴とするポリイミドフィルム。

【請求項3】 フェニレンジアミンが10～30モル%、3, 4' -オキシジアニリンが70～90モル%であることを特徴とする請求項2に記載のポリイミドフィルム。

【請求項4】 前記フェニレンジアミンがp-フェニレンジアミンであることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載のポリイミドフィルム。

【請求項5】 下記工程(A)～(E)を順次行うことと特徴とするブロック成分または混交ポリマー成分を有するポリイミドフィルムの製造方法。

(A) ピロメリット酸二無水物、フェニレンジアミン及び3, 4' -オキシジアニリンを、不活性な溶剤中で、フェニレンジアミン及びピロメリット酸二無水物とのブロック成分または混交ポリマー成分を有するポリアミド酸を形成するように、少なくともピロメリット酸二無水物、またはジアミンを全使用量の1～99重量%使用し反応させる工程。

(B) 前記工程(A)からのポリアミド酸ポリマーに残りの原料を追加使用し、最終的に全使用量の全量を使用し反応させる工程。

(C) 前記工程(B)からのポリアミド酸溶液に、ポリアミド酸をポリイミドに転化することのできる転化用薬剤を混合する工程。

(D) 前記工程(C)からの混合物を平滑面上にキャストまたは押出して、ポリアミド酸-ポリイミドゲルフィルムを形成する工程、および

(E) 前記工程(D)からのゲルフィルムを、200～500°Cの温度で加熱してポリアミド酸をポリイミドに変換する工程。

【請求項6】 前記ポリアミド酸が、ピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10～60モル%のフェニレンジアミン及び40～90モル%の3, 4' -オキシジアニリンから得られるものであることを特徴とする請求項5に記載のポリイミドフィルムの製造方法。

【請求項7】 請求項1～6のいずれか1項に記載のポリイミドフィルムを基材として、その表面に金属配線を施してなることを特徴とする可撓性の印刷回路またはテープ自動化接合テープ用の金属配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、たとえばその表面上に金属配線を施してなる可撓性の印刷回路またはテープ自動化接合(Tape Automated Bonding)テープ(以下TABテープと称する)用の金属配線板基材として使用される場合における、高弾性率、低熱膨張係数、アルカリエッティング性、さらに製膜性に優れたポリイミドフィルム、その製造方法及びそのポリイミドフィルムを基材とする可撓性の印刷回路またはTABテープ用の金属配線板に関する。

【0002】

【従来の技術】TABテープは、基材である耐熱性フィルムの表面上に極細い金属配線を施し、基材に集積回路チップ(IC)を搭載するための「窓」が開口されており、更にTABテープの両端近傍にはTABテープを精密に送るためのスプロケットが設けられて構成されている。

【0003】上記TABテープは、ICをTABテープに開口された「窓」に填め込み、TABテープの表面上に施された金属配線と接合した後、ICを搭載したTABテープを電子機器配線用の印刷回路に接合することによって、ICを電子回路に実装する工程を自動化し、工程を簡素化するとともに、生産性を向上させ、ICを実装された電子機器の電気特性を改良するために使用されている。

【0004】そして、TABテープには、耐熱性基材フィルムの表面に、ポリエステルベース、アクリルベース、エポキシベースあるいはポリイミドベース等の接着剤を介して導電性の金属箔を積層する三層構造のものと、耐熱性基材フィルムの表面に、接着剤を介することなく、導電性の金属層を直接積層する二層構造のものが使用されている。

【0005】したがって、TABテープの基材フィルムには、耐熱性が要求され、特にICとTABテープ上の金属配線との接合や、ICを搭載したTABテープと電子機器配線用の印刷回路との接合の時に基材フィルムにかかるハング溶接等の高温に耐えられるように、従来からポリイミドフィルムが使用されてきた。

【0006】しかるに、ポリイミドフィルムと金属箔または金属層とを積層し、金属箔または金属層をケミカルエッティングして金属配線を形成する際に、受ける熱によるポリイミドフィルムと金属との寸法変化の違いに起因するTABテープの変形が大きい場合には、ICを搭載する時やICを搭載したTABテープを電子機器配線用の印刷回路に接合する時に、作業性を著しく阻害したり、時にはその作業を不能ならしめることになるため、ポリイミドフィルムの熱膨張係数を金属と近似せしめて、TABテープの変形を小さくすることが要求される。

【0007】さらに、ICを搭載し、電子機器配線用の印刷回路に接合されたTABテープにかかる引張力や圧縮力による寸法変化を小さくすることも、金属配線の細密化、金属配線への歪み負荷軽減および搭載されたICの歪み負荷軽減のためには重要であり、基材であるポリイミドフィルムには更なる高弾性率が要求される。

【0008】ポリマーアロイまたはポリマーブレンドの定義（「ポリマーアロイの新展望と実用化：高分子の高付加価値シリーズ」、監修；秋山三郎、伊澤眞一、出版；（株）シーエムシー、発行年；1997年4月）などによると、ポリマーの高弾性率化については、ブロック共重合、ブレンド、混交（IPN、Interpenetrating-polymer-network）、グラフト重合などがその範疇に入っているとされる。

【0009】そして、特にポリイミドの高弾性率化については、三田ら（J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett., 26(5), 215-223）が、モレキュラー・コンポジット効果により、同一原料での比較においては、共重合ポリイミドよりも、ポリイミド同士のブレンドの方が、高弾性率化し易いことを提案している。しかしながら、ポリイミド分子は分子凝集力が大きいことから、単なるブレンドでは相分離構造をとりやすいため、相分離を抑制するために何らかの物理的な結合が必要である。

【0010】そのために提案されているポリマーが、由井ら（「機能性超分子の設計と将来展望：新材料・新素材シリーズ」、監修；緒方直哉、寺野稔、由井伸彦、出版；（株）シーエムシー、発行年；1998年6月）によるInterpenetrating-network-polymer（以下混交ポリマーと称する）である。

【0011】従来の混合による具体例としては、特開昭63-175025号公報に、ピロメリット酸および4,4'-ジアミノジフェニルエーテルとのポリアミド酸（A）と、ピロメリット酸およびフェニレンジアミンとのポリアミド酸（B）とのポリアミド酸組成物（C）が提案され、さらに、ポリアミド酸組成物（C）より製造されるポリイミドも提案されている。

【0012】しかしながら、これらの従来の混合方法では、予めポリアミド酸を重合した後混合するため充分な物理的な絡み合い（混交）ができないため、ポリアミド酸をイミド化する段階で相分離することがあり、場合によってはやや白濁したポリイミドフィルムしか得られないという問題を生じることがあった。

【0013】また、特開平1-131241号公報、特開平1-131242号公報、U.S.P. 5081229および特開平3-46292号公報には、ピロメリット酸二無水物、バラフェニレンジアミンおよび4,4'-ジアミノジフェニルエーテルからなるブロック共重合ポリアミド酸から製造されたブロック共重合ポリイミドフィルムが提案され、さらに途中の工程でジアミンと酸二無水物とを非当量で反応させブロック成分ポリアミド酸フィルムを製造する方法が提案されている。

ル組成のブロック成分共重合ポリアミド酸フィルムを製造する方法が提案されている。

【0014】しかしながら、これらの従来方法では、ポリアミド酸ブレンド溶液は相分離を起こしにくいものの、モレキュラー・コンポジット効果が不十分で高剛性化が不満足となる場合があった。また、分子鎖を制御したブロック成分を共重合成分とするポリマーを製造するために、反応工程が煩雑になること、反応時間が長時間になること、および反応性末端が過剰に存在する工程を経るため、途中工程のポリアミド酸が不安定で粘度変化しやすく、ゲル化することなどの製造上の問題があった。またこの方法では高ヤング率化が不十分な場合があった。

【0015】加えて、接着剤の密着力を向上させるため、基材であるポリイミドフィルム表面をアルカリ液でエッティングし粗面化して使用されることがある。また配線するための穴（スルーホール）をアルカリエッティングで形成する場合がある。このためアルカリエッティング性の優れたポリイミドフィルムへの要望が高まっている。

【0016】また、加工工程での取り扱い性を良くするため平面性の良好なフィルムが望まれる。製膜時の延伸倍率を大きくすることによりフィルムの平面性が改良されるが、このため高倍率延伸可能なフィルム組成が好まれる。

【0017】これらの要求特性を満たすポリイミドフィルムを得ることを目的とした従来方法としては、特開平1-131241号公報、特開平1-131242号公報および特開平3-46292号公報には、ピロメリット酸二無水物、バラフェニレンジアミン及び4,4'-ジアミノジフェニルエーテルからなるポリアミド酸から製造されたポリイミドフィルムが提案され、さらに途中の工程でジアミンと酸二無水物とを非当量で反応させブロック成分ポリアミド酸フィルムを製造する方法が提案されている。

【0018】しかしながら、上記の従来方法では、金属配線板基材として使用される場合に、高弾性率、低熱膨張係数、アルカリエッティング性および製膜性を同時に満足するポリイミドフィルムを得ることができず、さらなる改良が求められていた。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した従来技術における問題点の解決を課題として検討した結果達成されたものであり、その表面に金属配線を施してなる可撓性の印刷回路、CSP、BGAまたはTABテープ用の金属配線板基材に適用した場合に、高弾性率、低熱膨張係数、アルカリエッティング性、および製膜性に優れたポリイミドフィルム、その製造方法及びそれを基材としてなる金属配線板を提供することを目的とするものである。

【0020】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために、本発明のポリイミドフィルムは、ピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10～60モル%のフェニレンジアミン及び40～90モル%の3, 4' - オキシジアニリンからなるポリアミド酸から製造されたことを特徴とする。

【0021】また、本発明のポリイミドフィルムは、ピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10～60モル%のフェニレンジアミン及び40～90モル%の3, 4' - オキシジアニリンからなるブロック成分または混交ポリマー成分を有するポリアミド酸から製造されたことを特徴とし、この場合には、フェニレンジアミンが10～30モル%、3, 4' - オキシジアニリンが70～90モル%からなるポリアミド酸であることがより好ましい。

【0022】なお、本発明のポリイミドフィルムにおいては、前記フェニレンジアミンがp-フェニレンジアミンであることが好ましい条件であり、これらの条件を適用することにより、一層優れた効果の取得を期待することができる。

【0023】また、本発明のポリイミドフィルムはポリイミドの一般的な製造方法を組み合わせることにより得ることが出来るが、本発明を容易に得る事の出来る好ましい製造方法は、下記工程（A）～（E）を順次行うこととする。

【0024】（A）ピロメリット酸二無水物、フェニレンジアミン及び3, 4' - オキシジアニリンを、不活性な溶剤中で、フェニレンジアミン及びピロメリット酸二無水物、または3, 4' - オキシジアニリン及びピロメリット酸二無水物とのブロック成分または混交ポリマー成分を有するポリアミド酸を形成するように、少なくともピロメリット酸二無水物、またはジアミンを全使用量の1～99重量%使用し反応させる工程、（B）前記工程（A）からのポリアミド酸ポリマーに残りの原料を追加使用し、最終的に全使用量の全量を使用し反応させる工程、（C）前記工程（B）からのポリアミド酸溶液に、ポリアミド酸をポリイミドに転化することのできる転化用薬剤を混合する工程、（D）前記工程（C）からの混合物を平滑面上にキャストまたは押出して、ポリアミド酸-ポリイミドゲルフィルムを形成する工程、および（E）前記工程（D）からのゲルフィルムを、200～500°Cの温度で加熱してポリアミド酸をポリイミドに変換する工程。

【0025】なお、本発明のポリイミドフィルムの製造方法においては、前記ポリアミド酸が、ピロメリット酸二無水物、並びにジアミンを基準に10～60モル%のフェニレンジアミン及び40～90モル%の3, 4' - オキシジアニリンからなるブロック成分または混交ポリマー成分を有するポリアミド酸であること、及び前記フェニレンジアミンがp-フェニレンジアミンであること

が好ましい条件であり、これらの条件を適用することにより、いっそう優れた効果の取得を期待することができる。

【0026】さらに、本発明の可撓性の印刷回路またはTAB用の金属配線板は、上記のポリイミドフィルムを基材として、その表面に金属配線を施してなることを特徴とする。

【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明の構成及び効果について詳述する。

【0028】本発明のフィルムを構成するポリイミドは、ブロックポリマー、又は混交ポリマー又はランダムポリマーかのいずれかであり得る。

【0029】好ましいブロック成分または混交ポリマー成分は、フェニレンジアミン及びピロメリット酸二無水物からなるポリアミド酸、または3, 4' - オキシジアニリン及びピロメリット酸二無水物から成るポリアミド酸であり、これらのブロック成分または混交ポリマー成分を含有するポリアミド酸を形成後、イミド転化してブロック成分または混交ポリマー成分を含有するポリイミドとするものである。

【0030】好ましくは、ポリアミド酸を形成する反応は少なくとも2回に分割して実行され、ブロック成分または混交ポリマー成分を含有するポリアミド酸を形成し、イミド転化することによりポリイミドポリマに組み込まれる。

【0031】本発明のポリイミドポリマにより、可撓性の印刷回路、CSP、BGAまたはTABテープ用の金属配線板基材に適用した場合に、高弾性率、低熱膨張係数、アルカリエッキング性、製膜性を同時に満たすポリイミドフィルムを実現することができる。

【0032】そして、ポリイミドポリマにさらにブロック成分または混交ポリマー成分を組み込むことにより、上記各特性をより好ましい範囲にすることができる。この場合に特に好ましいブロック成分または混交ポリマー成分は、フェニレンジアミン及びピロメリット酸二無水物との反応により得られるものである。

【0033】本発明において使用されるジアミンには、フェニレンジアミンのような可撓性のないジアミンと、3, 4' - オキシジアニリンのような擬直線性のジアミンとがある。ポリイミドはジアミンの全モル量基準で約10～60モル%のフェニレンジアミンおよび約40～90モル%の3, 4' - オキシジアニリン、好ましくは10～30モル%のフェニレンジアミンおよび約70～90モル%の3, 4' - オキシジアニリンを使用して得られるポリアミド酸をイミド転化して製造される。本発明に置いてフェニレンジアミンはフィルムの弾性率を高める作用をする。

【0034】本発明に使用されるフェニレンジアミンには、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン

及びo-フェニレンジアミン等の他に、一部に置換基を有するフェニレンジアミンを用いることができ、特に好ましくはp-フェニレンジアミンが使用される。

【0035】本発明において3, 4'-オキシジアニリンはフィルムの伸度を大きくし、製膜性を良好にする作用をする。

【0036】本発明において使用されるテトラカルボン酸二無水物は、ピロメリット酸二無水物であるが、本発明の目的を阻害しない添加量の範囲でテトラカルボン酸二無水物他を併用できる。例えばビフェニルテトラカルボン酸二無水物またはベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物などを50モル%未満添加することも可能である。得られたポリアミド酸をイミド転化して製造される。

【0037】ポリイミドフィルムの弾性率は、ポリアミド酸を製造する際に使用するジアミン成分におけるフェニレンジアミン成分の使用比率によって調整できる。フェニレンジアミン成分を多く使用すると、高弾性率及び寸法安定性が向上する反面、吸水率が高くなるという欠点がある。したがって、それぞれの特性値をバランスするために、各成分のモル比を注意深く調製する必要がある。

【0038】本発明のポリアミド酸は、好ましくは17.5°C以下、さらに好ましくは90°C以下の温度で、上記テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分を、モル比を約0.90から1.10、好ましくは0.95から1.05、更に好ましくは0.98から1.02とし、それぞれの成分と非反応性の有機溶剤中で反応させることにより製造される。

【0039】上記それぞれの成分は、単独で順次有機溶剤中に供給してもよいし、同時に供給してもよく、また混合した成分に有機溶剤を供給してもよいが、均一な反応を行わせるためには、有機溶剤中に各成分を順次添加することが好ましい。

【0040】それぞれの成分を順次供給する場合の供給順序は、ブロック成分または混交ポリマー成分となるジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とを優先して供給することが好ましい。すなわち、ブロック成分または混交ポリマー成分を含有するポリアミド酸を製造するために、その反応を少なくとも2回に分割して実行させ、まずブロック成分または混交ポリマー成分を含有するポリアミド酸を得てから、これをイミド転化することにより、得られるポリイミドにブロック成分または混交ポリマー成分を組み込ませるのである。

【0041】ポリアミド酸のブロック成分または混交ポリマー成分を生成するために必要な時間は、反応温度とブロック成分または混交ポリマー成分のポリアミド酸中における比率で決定すればよいが、経験的には約1分から約20時間程度が適当である。

【0042】このとき後述するようにブロック成分を含

有するポリマーを形成するためには(A)反応工程中でジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とは実質的に非等モルである。また混交ポリマー成分を形成するためには反応工程中でジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とは実質的に等モルであること、またはジアミン過剰の反応工程を経る場合はジカルボン酸無水物で末端を封鎖する。ジアミン成分とテトラカルボン酸二無水物成分とが実質的に等モルであること、またはジアミン過剰の反応工程でジカルボン酸無水物で末端を封鎖することは、これらの反応工程で形成された第1番目のポリマー成分が化学的に不活性で後工程の反応で形成されるポリイミドポリマーが第1番目のポリマー末端に組み込まれないことを意味する。しかるに混交ポリマーの第1成分の反応とその後のポリイミドを形成する反応とが同一反応槽で行われることにより、モレキューラーコンポジット(異なる分子同士の複合体)が形成され易くなり第1番目の混交ポリマー成分の特徴がより発現できるのである。

【0043】具体的に、テトラカルボン酸二無水物成分としてピロメリット酸二無水物(以下PMDAと称する)、ジアミン成分として、p-フェニレンジアミン(以下PDAと称する)と3, 4'-オキシジアニリン(以下3, 4'ODAと称する)を使用し、PMDAとPDAとからなるブロック成分または混交ポリマー成分を含有するポリイミドポリマの製造例を以下に説明する。

【0044】まず、有機溶剤としてのジメチルアセトアミド(以下DMAcと称する)に、PDAを溶解し、PMDAを加え、ブロック成分または混交ポリマー成分の反応を完了させる。次いで、溶液に3, 4'ODAを加え溶解した後、溶液にPMDAを加えて反応させることにより、PDAとPMDAとのブロック成分または混交ポリマー成分を含有する3成分ポリアミド酸溶液が得られる。

【0045】この場合に、最初に供給するPDAに微量の3, 4'ODAを添加したり、最初に反応させるPDAとPMDAとのモル比を非等量にし、過剰量のジアミン成分と十分に反応させる量の末端封止剤を添加することにより、ブロック成分または混交ポリマー成分の大きさを制御することも可能であるが、ブロック成分または混交ポリマー成分の効果を有効にするためには、PDAとPMDAとのモル比を実質的に等量とする混交ポリマーとすることが好ましい。

【0046】用いる末端封止剤は無水ジカルボン酸、シリル化剤などの末端封止剤を固体形(ポリマー濃度)に対して0.001~2%の範囲で添加することも好ましく行うことが出来る。この無水ジカルボン酸として無水酢酸または無水フタル酸、シリル化剤として非ハロゲン系であるヘキサメチルジシラザン、N, O-(ビストリメチルシリル)アセトアミド、N, N-ビス(トリメチルシリル)ウレアが特に好ましく用いられる。

【0047】ポリアミド酸の製造は、その溶液のポリアミド酸濃度と溶液の粘度とでその終了点を決定される。終了点の溶液の粘度を精度良く決定するためには、最後に供給する成分の一部を、反応に使用する有機溶剤の溶液として添加することは有効であるが、ポリアミド酸濃度をあまり低下させないような調節が必要である。

【0048】溶液中のポリアミド酸濃度は、5～40重量%、好ましくは10～30重量%である。

【0049】上記有機溶剤としては、それぞれの成分および重合生成物であるポリアミド酸と非反応性であり、成分の1つから全てを溶解でき、ポリアミド酸を溶解するものから選択するのが好ましい。

【0050】望ましい有機溶剤としては、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン等が挙げられ、これらは単独または混合使用することができ、場合によってはベンゼン等の貧溶媒と併用することも可能である。

【0051】本発明のポリイミドフィルムを製造するに際しては、かくして得られたポリアミド酸溶液を押出機やギャンプで加圧して、ポリアミド酸フィルムの製造工程に送液する。

【0052】ポリアミド酸溶液は、原料に混入していたり、重合工程で生成した異物、固体物及び高粘度の不純物等を除去するためにフィルターされ、フィルム成形用の口金やコーチングヘッドを通してフィルム状に成形され、回転または移動する支持体上に押出され、支持体から加熱されて、ポリアミド酸が一部イミド転化したポリアミド酸-ポリイミドゲルフィルムが生成され、このゲルフィルムが自己支持性となり、支持体から剥離可能となつた時に支持体から剥離され、乾燥機に導入され、乾燥機で加熱されて、溶剤を乾燥し、イミド転化を完了することにより、ポリイミドフィルムが製造される。

【0053】このとき、20μmカットの金属繊維焼結フィルター用いることは、途中で生成されたゲル物の除去に効果的である。更に好ましくは10μmカットの金属繊維焼結フィルターであり、最も好ましくは1μmカットの金属繊維焼結フィルターである。

【0054】ポリアミド酸のイミド転化の方法は、加熱のみによる熱転化法と、イミド転化薬剤を混合したポリアミド酸を加熱処理したり、またはポリアミド酸をイミド転化薬剤の浴に浸漬する化学転化法のいずれも採用することができるが、本発明においては、化学転化法が熱転化法に比べて、可撓性の印刷回路、CSP、BGAまたはTABテープ用の金属配線板基材に適用した場合に、高弹性率、低熱膨張係数、アルカリエッティング性および製膜性を均衡して高度に実現するのに好適である。

【0055】しかも、化学転化法によってポリアミド酸にイミド転化薬剤を混合し、フィルム状に成形後加熱処

理する方法は、イミド転化に要する時間が短く、均一にイミド転化が行える等の利点に加え、支持体からの剥離が容易であり、さらには、臭気が強く、隔離を必要とするイミド転化用薬剤を密閉系で取り扱える等の利点を有することから、ポリアミド酸フィルム成形後に転化用薬剤や脱水剤の浴に浸漬する方法に比べて好ましく採用される。

【0056】本発明においては、イミド転化用薬剤として、イミド転化を促進する3級アミン類と、イミド転化で生成する水分を吸収する脱水剤とを併用する。3級アミン類は、ポリアミド酸とほぼ等モルないしや過剰に添加混合され、脱水剤は、ポリアミド酸の約2倍モル量ないしやや過剰に添加されるが、支持体からの剥離点を調整するために適当に調整される。

【0057】そして、イミド転化用薬剤は、ポリアミド酸を重合完了した時点から、ポリアミド酸溶液がフィルム成形用口金やコーチングヘッドに達するいかなる時点で添加してもよいが、送液途中におけるイミド転化を防止する意味では、フィルム成形用口金またはコーチングヘッドに到達する少し前に添加し、混合機で混合するのが好ましい。

【0058】3級アミンとしては、ピリジンまたはβ-ピコリンが好適であるが、α-ピコリン、4-メチルピリジン、イソキノリン、トリエチルアミン等も使用することができる。使用量は、それぞれの活性によって調整する。

【0059】脱水剤としては、無水酢酸が最も一般的に使用されるが、プロピオン酸無水物、酪酸無水物、安息香酸、蟻酸無水物等も使用することができる。

【0060】イミド転化薬剤を含有するポリアミド酸フィルムは、支持体上で支持体および反対面空間から受ける熱により、イミド転化が進み、一部イミド転化したポリアミド酸-ポリイミドゲルフィルムとなり、支持体から剥離される。

【0061】この場合に、支持体および反対面空間から与える熱量は多いほどイミド転化が促進されて、速く剥離するが、熱量が多くすぎると支持体とゲルフィルムとの間の有機溶剤のガスがゲルフィルムを変形させ、フィルムの欠点となるので、剥離点の位置とフィルム欠点を勘案して、熱量を決定することが望ましい。

【0062】支持体から剥離されたゲルフィルムは、乾燥機に導入され、溶剤の乾燥およびイミド転化の完了がなされる。

【0063】このゲルフィルムは、多量の有機溶剤を含有しており、その乾燥過程において体積が大幅に減少する。したがって、この体積減少による寸法収縮を厚さ方向に集中させるために、ゲルフィルムの両端をテンタークリップで把持し、このテンターキリップの移動によりゲルフィルムを乾燥機（テンター）に導入し、テンター内で加熱して、溶剤の乾燥とイミド転化とを一貫して実

施するのが一般的である。

【0064】この乾燥及びイミド転化は、200ないし500°Cの温度で行われる。乾燥温度とイミド転化温度は同一温度でもよいし、異なる温度でもよいが、溶剤を大量に乾燥する段階では、低めの温度として溶剤の突沸を防ぎ、溶剤の突沸のおそれがなくなったら、高温にしてイミド転化を促進するように、段階的に高温にすることが好ましい。

【0065】なお、テンター内において、フィルム両端のテンタークリップの距離を拡大または縮小して、延伸またはリラックスをおこなうことができる。

【0066】好ましくはブロック成分または混交ポリマー成分を含有し、化学転化法によりイミド転化して得られるカットシート状のポリイミドフィルムは、上記のように製造した連続したフィルムから切り取って製造することができるが、少量のフィルムを製造するには、後述の実施例で示しているように、樹脂製やガラス製のフラスコ内で、好ましくはブロック成分または混交ポリマー成分を含有するポリアミド酸を製造し、このポリアミド酸溶液に化学転化薬剤を混合して得られる混合溶液を、ガラス板等の支持体上にキャストし、加熱して、一部イミド転化した自己支持性のポリアミド酸-ポリイミドゲルフィルムとして、支持体から剥離し、金属製の固定枠等に固定して寸法変化を防止しながら加熱して、溶剤の乾燥およびイミド転化する方法により製造することができる。

【0067】このようにして、化学転化法によりイミド転化して得られる本発明のポリイミドフィルムは、熱転化法により得られるポリイミドフィルムに比しても、可撓性の印刷回路、CSP、BGAまたはTABテープ用の金属配線板基材に適用した場合に、高弾性率、低熱膨張係数、低吸湿膨張係数、低吸水率を均衡かつ高度に実現するのに好適であり、なおかつ優れたアルカリエッティング性を有するものである。

【0068】したがって、本発明のポリイミドフィルムを基材として、その表面に金属配線を施してなる可撓性の印刷回路、CSP、BGAまたはTABテープ用の金属配線板は、高弾性率、低熱膨張係数、アルカリエッティング性、および製膜性を同時に満たすという高性能な特性を発現するものである。

【0069】なお、本発明のポリイミドフィルムにおいては、弾性率としては4GPa以上が好ましく、熱膨張係数としては10~20 ppm/°Cが好ましく、吸水率は2%以下、特に好ましくは1%以下である。アルカリエッティング性についてはフィルムが溶解することが好ましい条件である。評価方法は下記するがアルカリ条件で評価し表面の浸食速度で評価できる。

【0070】

【実施例】以下、実施例により、本発明を具体的に説明するが、本発明は、これら実施例に限定されるものでは

ない。なお各フィルム特性値は、下記の方法で測定したものである。

【0071】また、下記の実施例中で、略号DMAcはジメチルアセトアミドを、PMDAはピロメリット酸二無水物を、PDAはp-フェニレンジアミンを、また、34'ODAは3,4'-オキシジアニリンを示す略記である。

(1) 弾性率および破断伸度

弾性率は、JISK7113に準じて、室温でORIE NREC社製のテンション型引張試験器により、引張速度300mm/分にて得られる張力-歪み曲線の初期立ち上がり部の勾配から求めた。

【0072】破断伸度は試料が破断するときの伸度を取った。

(2) 热膨張係数

热膨張係数は、島津製作所社製のTMA-50型热機械分析装置を用い、10°C/分の昇温速度、5°C/分の降温速度で、2回目の昇(降)温時の50°Cから200°Cの間の寸法変化から求めた。

(3) 吸水率

吸水率は、25°Cで、95%RHに調湿した恒温恒湿機(STPH-101、タバイエスペック(株)社製)中に、48時間置いた後、乾燥状態との重量差を百分率で求めた。

(4) アルカリエッティング性

アルカリエッティング性は、ポリイミドフィルムの一表面を、容積比80/20のエタノール/水混合液中の1Nの水酸化カリウム溶液に、40°Cで120分間接触させた前後のフィルムの厚さを、ミツトヨ社製のLITEMATIC型厚さ計で測定して求めた。評価基準は厚み変化率に応じて以下のように判定した。

【0073】

- 厚さ変化率 5%以上
- △ 厚さ変化率 1%以上5%未満
- × 厚さ変化率 1%未満。

(5) 金属積層板の反り量評価

ポリイミドフィルムにポリイミドベースの接着剤を塗布し、この上に銅箔を250°Cの温度で貼り合わせた。その後最高温度300°Cまで昇温し接着剤を硬化させ、得られた金属積層板を35mm×120mmのサンプルサイズにカットし、25°C、60RH%雰囲気中で24時間放置した後、それぞれのサンプルの反りを測定した。反りはサンプルをガラス平板に置き、四隅の高さを測定平均化した。評価基準は反り量に応じて以下のように判定した。×レベルは金属配線回路板として用いる場合、後工程の搬送時に取り扱いが困難となるレベルである。

【0074】

- 反り量 1mm未満
- △ 反り量 1mm以上3mm未満
- × 反り量 3mm以上

(6) 製膜性

用意したフィルムを研究用高分子フィルム二軸延伸装置
(BIX-703、(株)岩本製作所社製)により、4

◎; 極めて良好

【0075】

○; 良好

0°Cで両軸当速度二軸延伸方式により延伸させフィルム破断面積を求めた。予熱時間60秒、片側延伸速度10cm/min、
破断延伸面倍率が1.3倍を超える。

【0076】

△; 実用上問題ない

破断延伸面倍率が1.1倍~1.2倍。

【0077】

×; 製膜困難

破断延伸面倍率が1倍以下。

【実施例1】500ccのガラス製フラスコに、DMAc 150mlを入れ、PDAをDMAc中に供給して溶解させ、続いて34'ODA及びPMDAを順次供給し、室温で、約1時間攪拌する。最終的にテトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が約100モル%化学量論で表1に示す組成の成分からなるポリアミド酸濃度20重量%の溶液を調製した。

【0078】このポリアミド酸溶液30gを、12.7mlのDMAc、3.6mlの無水酢酸及び3.6mlのβ-ビコリンと混合した混合溶液を調製し、この混合溶液をガラス板上にキャストした後、150°Cに加熱したホットプレート上で約4分間加熱して、自己支持性のポリアミド酸-ポリイミドゲルフィルムを形成し、これをガラス板から剥離した。

【0079】このゲルフィルムを、多数のピンを備えた金属製の固定枠に固定し、250°Cから330°Cに昇温しながら30分間、その後400°Cで約5分間加熱し、厚さ約25μmのポリイミドフィルムを得た。

【0080】得られたポリイミドフィルムの特性値評価結果を表1に示した。

【実施例2~3】500ccのガラス製フラスコに、DMAc 150mlを入れ、PDAをDMAc中に供給して溶解させ、続いてPMDAを供給し、室温で約1時間攪拌した。このポリアミド酸溶液に34'ODAを供給し、完全に溶解させた後室温で約1時間攪拌した。引き続きジアミン成分に対して1モル%の無水フタル酸を添加し更に約1時間攪拌し、テトラカルボン酸二無水物成

0°Cで両軸当速度二軸延伸方式により延伸させフィルム破断面積を求めた。予熱時間60秒、片側延伸速度10cm/min、
破断延伸面倍率が1.3倍を超える。

分とジアミン成分が約100モル%化学量論で表1に示す組成の成分からなるポリアミド酸濃度20重量%の溶液を調製した。

【0081】このポリアミド酸濃度20重量%の溶液を実施例1と同じ方法で処理して、厚さ約25μmのポリイミドフィルムを得た。

【0082】得られたポリイミドフィルムの特性値評価結果を表1に併せて示した。

【実施例4】500ccのガラス製フラスコに、DMAc 150mlを入れ、PDAをDMAc中に供給し、溶解させ、続いてPMDAを供給し、室温で、約1時間攪拌した。引き続きジアミン成分に対して1モル%の無水酢酸を添加し更に約1時間攪拌し（第一ポリマーの重合完了）、このポリアミド酸溶液に34'ODAを供給し、完全に溶解させた後、PMDAを供給し、室温で約1時間攪拌し（第二ポリマーの重合完了）、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が約100モル%化学量論で表2に示す組成の成分からなるポリアミド酸濃度23重量%の溶液を調製した。

【0083】このポリアミド酸溶液を、実施例1と同じ方法で処理して、厚さ約50μmのポリイミドフィルムを得た。

【0084】得られたポリイミドフィルムの特性値評価結果を表2に示した。

【0085】

【表1】

実験例	成 分 (モル %)	導電率	熱膨脹係数	伸 長	アルカリ エッチャング性	金属表面の反り 凹凸性	説明性	
							θ	○
番号	PMDA	PDA	34'30A	GPa	ppm/ °C	%	△	○
1	1.00	5.0	5.0	1.7	6	3.0	θ	△
2	1.00	3.0	7.0	5.3	1.2	5.0	○	○
3	1.00	1.0	8.0	4.9	1.9	8.0	△	○

【0086】

【表2】

実施例 番号	成 分 (モル%)		導電率 GPa	屈曲強度 kg/cm ²	伸長率 %	アルカリ エッティング性 の反応 性	金具接着性 の反応 性
	MDA 量 14.97- (A)	PMDA 量 24.7- (B)					
4	2.0	2.0	8.0	8.0	6	1.3	3.0

表2

【0087】[比較例1] 500ccのガラス製フラスコに、DMAc 150mlを入れ、34' ODAをDMAc中に供給して溶解させ、PMDAを溶解させ、室温で、約1時間攪拌し、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が約100モル%化学量論で表1に示す組成の成分からなるポリアミド酸濃度20重量%の溶液を調製した。

【0088】このポリアミド酸溶液を、実施例1と同じ方法で処理して、厚さ約25μmのポリイミドフィルムを得た。

【0089】得られたポリイミドフィルムの特性値評価結果を表3に示した。

【比較例2～4】比較例1に準じて、500ccのガラス製フラスコに、DMAc 150mlを入れ、表3、表4に示す原料およびその組成物をDMAc中に順次供給して溶解させ、室温で約1時間攪拌し、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分が約100モル%化学量論で表1に示す組成の成分からなるポリアミド酸濃度またはポリアミド酸濃度20重量%の溶液を調製した。

【0090】このポリアミド酸溶液またはポリアミド酸

溶液を、実施例1と同じ方法で処理して、厚さ約 25μ mのポリイミドフィルムを得た。
 【0091】得られたポリイミドフィルムの特性値評価

結果を表3および表4に示した。
 【0092】
 【表3】

比 例 番 号	成 分 (モル %)		導 电 性	熱膨脹係数	伸 缶	アルカリ エッチング性	金属接着性の度り	結 構
	PMDA	ODA						
1	100	0	100	3.5	2.5	90	△	○
2	100	100	0	0	0	0	×	

乾燥中にフィルムが割れた。

【0093】

【表4】

表4

比 質割	成 分 (モル %)		導電率 繊維状態	伸 度	アルカリ エッチャング性	金属接着の反り 耐熱性	
	PMDA	PPD					
1	100	0	100	2.5	28	○	×
2	100	60	50	4.5	17	○	○

【0094】表1～表4に記載された結果から明らかなように、PMDA、PPDおよび34'ODAからなる化学転化法で得られた本発明のランダムポリイミドフィルム、ブロックポリイミドフィルム、および混交ポリイミドフィルムは、2成分ポリイミドフィルム、またはPMDA、PPDおよび44'ODAからなる3成分ポリイミドフィルムに比較して、高弾性率、低熱膨張係数、アルカリエッキング性、および製膜性を均衡かつ高度に満足しており、可撓性の印刷回路、CSP、BGAまたはTABテープ用の金属配線板基材としての好適な性能

を有するものである。

【0095】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のポリイミドフィルムは、熱転化法により得られるポリイミドフィルムに比しても、可撓性の印刷回路、CSP、BGAまたはTABテープ用の金属配線板基材に適用した場合に、高弾性率、低熱膨張係数、アルカリエッキング性、および優れた製膜性を有するものである。

【0096】したがって、本発明のポリイミドフィルムを基材として、その表面に金属配線を施してなる可撓性

の印刷回路、CSP、BGAまたはTAB用の金属配線板は、高弾性率、低熱膨張係数、低吸

水率及びアルカリエッティング性を均衡して高度に満たす
という高性能な特性を発現する。

フロントページの続き

(72) 発明者 鶴原 賢治
愛知県東海市新宝町31番地の6 東レ・デ
ュポン株式会社東海事業場内
(72) 発明者 安田 巨文
愛知県東海市新宝町31番地の6 東レ・デ
ュポン株式会社東海事業場内
(72) 発明者 沢崎 孔一
愛知県東海市新宝町31番地の6 東レ・デ
ュポン株式会社東海事業場内

(72) 発明者 ブライアン・カール・オーマン
アメリカ合衆国オハイオ州41347ピッカリ
ントン、シルバー ブルック ドライブ
エヌダブリュ 13436
(72) 発明者 ジョン・ドナルド・サマーズ
アメリカ合衆国ノースキャロライナ州
27514チャペル ヒル、ローズウッド コ
ート 2431
F ターム(参考) 4F071 AA60 AH12 BB02 BC01
4J043 PA04 PA05 PA19 QB15 QB26
QB31 RA34 SA05 SB02 TA14
TA22 TB01 UA121 UA122
UB121 XA13 ZB50